

3,3'-DİAMİNOKARBANİLİD'İN BAKIR(II) KOMPLEKSİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI

THE FORMATION AND STABILITY OF 3,3'-DIAMINOCARBANILID - COPPER(II) COMPLEX

Güler YALÇIN* - Emre DÖLEN*

SUMMARY

In this work, the formation conditions of 3,3'-diaminocarbanilid (MDAK) - copper(II) complex were studied and stability constant determined spectrophotometrically. There was no effect of oxygen on the complex formation. The composition of complex were determined as Cu/MDAK= 1/2 at pH = 5.66 by Job's method of continuous variation. Also, the pH effect on the complex formation was not seen until pH = 5.22. After this point, the reaction rate was increased as a function of $[OH^-]^{0.5}$. It was concluded that the composition of the dark brown coloured complex which was precipitated at pH = 7,30 was $[Cu(MDAK)(OH)_2]$ and the structure of $[Cu(MDAK)_2]^{2+}$ complex which only existed in solution at low pH was changed during the precipitation. The stability constant of the soluble complex was determined as $\log K = 5.615$ by using of the ligand excess method and $\log K = 5.833$ by using the equal absorbed solutions method.

ÖZET

Bu çalışmada, 3,3'-diaminokarbanilid'in (MDAK) bakır(II) ile oluşturduğu kompleksin ($\lambda_{max} = 375 \text{ nm}$) oluşum koşulları incelendi ve kararlılık sabiti spektrofotometrik olarak tayin edildi. Kompleksleşme üzerine oksijenin etkisi olmadığı saptandı. Kompleksin bileşimi sürekli değişim yöntemi ile pH = 5,66 da Cu/MDAK = 1/2 olarak bulundu. Kompleks oluşumu üzerine H^+ iyonu konsantrasyonunun pH = 5,22 oluncaya kadar etkisiz olduğu, bu noktadan sonra reaksiyon hızının $[OH^-]^{0.5}$ ile orantılı olarak arttığı saptandı. pH = 7,30 da çöken kahverengi - siyah renkli kompleksin yapısının $[Cu(MDAK)(OH)_2]$ olduğu, düşük pH larda çözeltide bulunan $[Cu(MDAK)_2]^{2+}$ kompleksinin çökme sırasında bir yapı değişikliğine uğradığı sonucuna varıldı. Çözeltide bulunan kompleksin kararlılık sabiti ligand aşırısı kullanılarak $\log K = 5,615$ ve eşit absorpsiyon veren çözeltiler yardımıyla $\log K = 5,833$ olarak bulundu.

* Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı, Haydarpaşa /
İSTANBUL.

GİRİŞ

İlk kez 1899 yılında VITTENET ve çalışma arkadaşları tarafından elde edilerek incelenen (1,2) 3,3'-diaminokarbanilid* daha sonraki yıllarda disazo ve azo boyarmaddelerinin elde edilmesi, çeşitli ilaçların hazırlanması, plastiklerin ve sentetik elyafın boyanmasında kullanılan pigmentlerin yapılması gibi nedenlerle önemini korumuştur. (3).

3,3'-diaminokarbanilid tetrahidroklorür'ün (MDAK. 4 HCl) termodinamik asit sabitleri SPEAKMAN yönteminin (4) ALBERT ve SERJEANT tarafından geliştirilmiş biçimi (5) kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edilmiş ve $pK_1 = 3,867$; $pK_2 = 3,277$; $pK_3 = 5,295$; $pK_4 = 5,827$ olarak bulunmuştur. (3)

Bu çalışmada 3,3'-diaminokarbanilid'in bakır(II) ile verdiği kompleksleşme reaksiyonu spektrofotometrik olarak ve diferansiyel yöntem kullanılarak incelenmiştir.

DENEL BÖLÜM

3,3'-diaminokarbanilid tetrahidroklorür'ün elde edilmesi

3,3'-diaminokarbanilid karışıklık olan nitro bileşiğinin indirgenmesi yoluyla elde edildi. Önce 3,3'-dinitrokarbanilid MISTRY ve GUHA'nın yöntemine (6) göre hazırlandı. Bunun için 7,5 g (1/8 mol) üre ile 34,53 g (1/4 mol) m-nitroanilin 200 mL izoamil alkol içinde amonyak çıkışı bitinceye kadar (4 saat süreyle) geri soğutucu altında ısıtıldı. Ele geçen ürün süzülde, çok seyreltik HCl çözeltisi ile yıkanarak reaksiyona girmemiş başlangıç maddelerinden temizlendi ve kurutuldu. Verim 20,5 g (% 61,14) dır.

* Bundan sonra 3,3'-diaminokarbanilid (MDAK) ve 3,3'-diaminokarbanilid tetrahidroklorür de (MDAK.4HCl) biçiminde gösterilecektir.

3,3'- dinitrokarbanilidin VITTENET'nin yöntemine (1) göre Sn + HCl ile indirgenmesiyle 3,3'-diaminokarbanilid tetrahidroklorür elde edildi. Bunun için 20 g 3,3'-dinitrokarbanilid kaynar klorür asitli ortamda metalik kalay ile indirgendi, sıcakken süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Çöken beyaz kalay tuzu süzüldü, önce alkol ve daha sonra eter ile yıkandı ve suda çözüldü. Tiyoasetamid yardımıyla kalay SnS biçiminde çöktürüldü, süzüldü ve süzüntü vakumda buharlaştırma yoluyla derişikleştirildi ve ortama 10 mL derişik HCl katılarak kristallenmeye bırakıldı. Çöken çok açık pembe renkli kristaller süzüldü ve kurutuldu. Verim 15 g (% 30,9) dır. Daha sonra sudan yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı.

Potansiyometrik titrasyon yoluyla, ele geçen tuzun literatürde verildiği gibi (1) dihidroklorür biçiminde olmayıp tetrahidroklorür biçiminde olduğu saptandı. (Şekil - 1 ; Eğri - 1). 300 °C ye kadar bozunma veya erime göstermedi.

Elemental analiz ($C_{13}H_{14}N_4O \cdot 4HCl$; $M = 388,144$) :

Hesaplanan : % 40,23 C ; % 4,67 H ; % 14,44 N

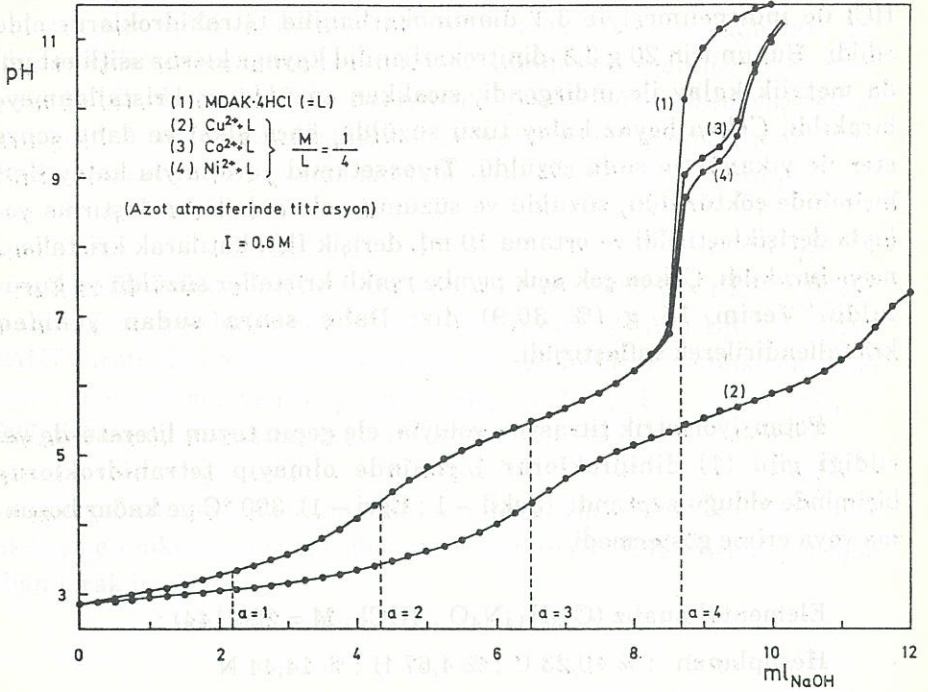
Bulunan : % 40,11 C ; % 4,69 H ; % 14,23 N

Gerek elementel analiz sonuçları ve gerekse IR spektrumunun incelenmesi tetrahidroklorür tuzunun oluştuğunu kanıtlamaktadır.

Potansiyometrik ve spektrofotometrik ön denemeler

3,3'-diaminokarbanilid'in bakır(II), kobalt(II) ve nikel(II) ile kompleksleşmesi potansiyometrik olarak incelendi. Bu amaçla hazırlanan karışımlar standart 0,09217 M NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon eğrileri (Şekil - 1) de verilmiştir.

Bu eğrilerin incelenmesi bakır(II) ile belirgin bir kompleksleşmenin varlığını göstermektedir. pH = 4,5 dolayında çözelti mor-kahve bir renk almakta ve pH = 7,3 de ise kahverengi-siyah bir çökelti oluşmaktadır. Kobalt(II) ile pH = 7,2 de çözelti yeşil bir renk almakta ve pH = 9,0 da bir çökelti oluşmaktadır. Nikel(II) ile pH = 6,75 de mor-pembe bir çökelti oluşmaktadır. Gerek kobalt(II) ve gerekse nikel(II) için kompleksleşmenin oldukça zayıf olduğu görülmektedir.

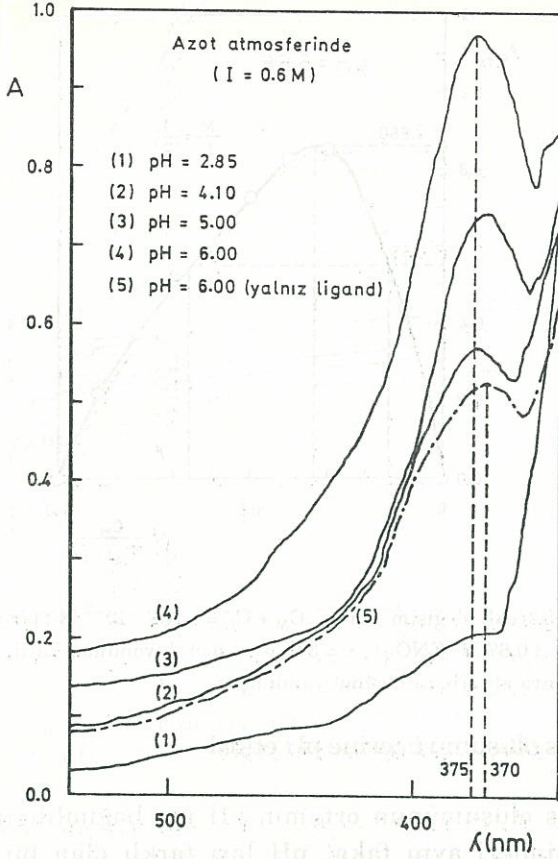


Şekil - 1 : Potansiyometrik titrasyon eğrileri. [Metal] = $1,0 \cdot 10^{-3}$ M ;
 [MDAK . 4HCl] = $4,0 \cdot 10^{-3}$ M ; t = 20 °C ; I = 0,60 M (KNO₃).

Kompleks oluşumunun gidişi spektrofotometrik olarak izlendi. Bunun için hazırlanan karışımın azot atmosferi altında çeşitli pH larda spektrumları alındı. Ayrıca, pH = 6,00 için aynı konsantrasyondaki MDAK . 4HCl çözeltisinin de spektrumu alındı. (Şekil - 2).

Bu spektrumların incelenmesi sonucu kompleks oluşumunun ortamın pH na bağlı olarak arttığı ve oluşan kompleksin 375 nm de bir absorpsiyon bandı verdiği görülmektedir. Bunun yanında, MDAK'ın absorpsiyonunun da pH ile arttığı ve 370 nm de bir absorpsiyon bandı verdiği saptanmaktadır.

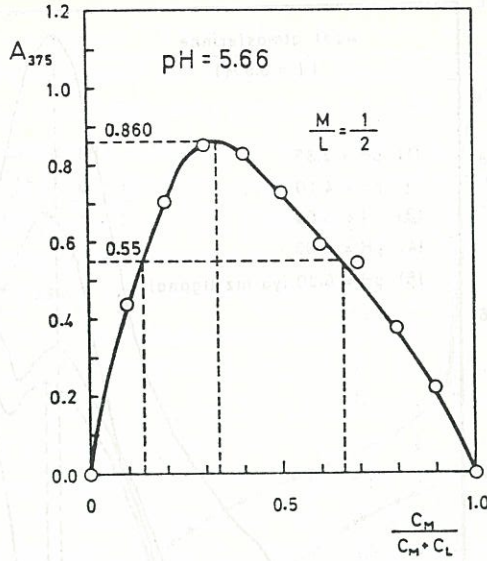
Aynı deneme çözeltiden oksijen geçirilerek tekrarlandı ve aynı sonuçlar elde edildi. Buna göre, incelenen pH aralığında oksijenin kompleks oluşumu üzerine bir etkisi yoktur.



Şekil - 2 : Çeşitli pH lardaki spektrumlar. $[Cu^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} M$;
 $[MDAK \cdot 4HCl] = 5,0 \cdot 10^{-3} M$; $t = 20 \text{ } ^\circ C$; $I = 0,60 M (KNO_3)$.

Oluşan kompleksin bileşiminin saptanması

Oluşan kompleksin bileşimi JOB'un sürekli değişim yöntemi kullanılarak saptandı. Düzeltilmiş absorbans değerleri ile çizilen sürekli değişim eğrisi (Şekil - 3) de verilmiştir. Sürekli değişim eğrisinin maksimumu $C_M / (C_M + C_L) = 0,33$ de ortaya çıkmaktadır. Buna göre, oluşan kompleksin bileşimi $Cu / MDAK = 1/2$ dir.



Şekil - 3 : Sürekli değişim eğrisi. $C_M + C_L = 4,938 \cdot 10^{-3}$ M ; pH = 5,66 ;
 $t = 20$ °C ; I = 0,67 M (KNO_3) ; $\lambda = 375$ nm ; metal iyonunun katılmasından
 5 dakika sonra absorbans ölçümü yapılmıştır.

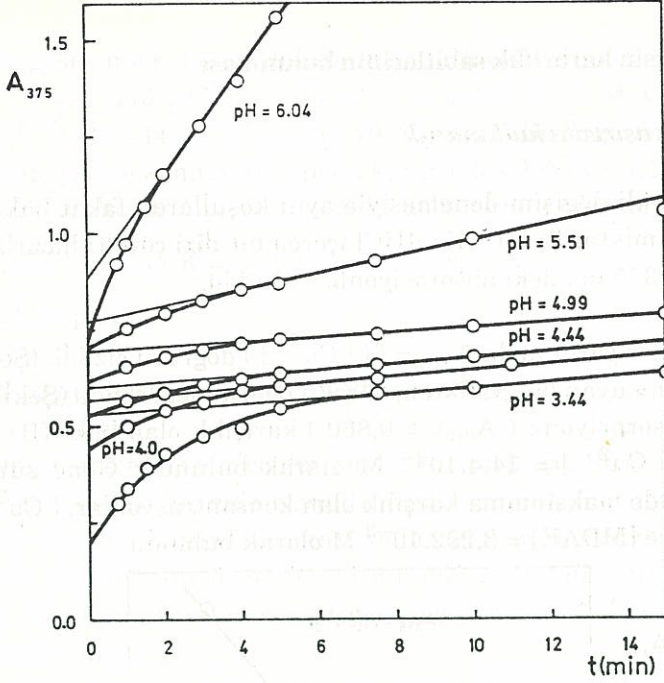
Kompleks oluşumu üzerine pH etkisi

Kompleks oluşumunun ortamın pH ına bağımlılığını saptamak amacıyla bileşimleri aynı fakat pH ları farklı olan bir dizi çözelti hazırlandı ve bunların absorbanslarının zamanla değişimi ölçülerek $A = f(t)$ grafikleri çizildi. (Şekil - 4) . Bu eğrilere başlangıç noktalarından çizilen teğetlerin eğimlerinden V_0 başlangıç hızları ve eğrilerin doğrusal bölümlerinin eğimlerinden V hızları hesaplandı.

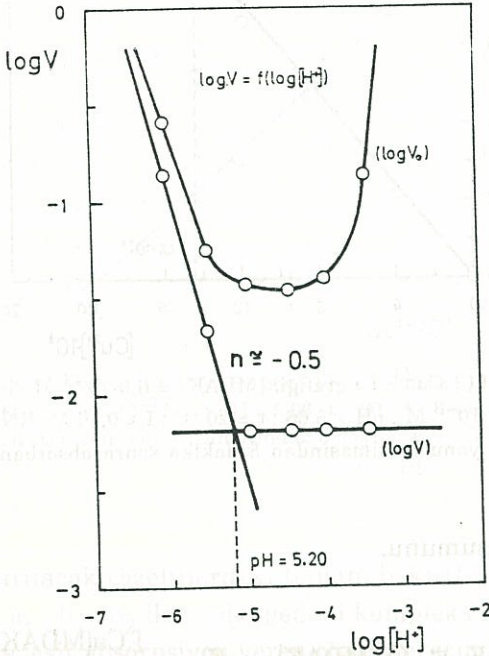
Bu değerler yardımıyla $\log V_0 = f(\log [H^+])$ ve $\log V = f(\log [H^+])$ grafikleri çizildi. (Şekil - 5). Bu grafiklerin incelenmesi V_0 başlangıç hızlarının pH ın yükselmesi ile pH = 5,2 oluncaya kadar önce azaldığını ve sonra da arttığını göstermektedir. Buna karşılık, V reaksiyon hızları pH= 5,2 oluncaya kadar sabit kalmakta ve bundan sonra hızla artmaktadır. Doğrunun bu bölümünün eğimi,

$$n = d \log V / d \log [H^+] = - 0,457 \cong - 0,5 \quad (1)$$

dir. Buna göre, pH = 5,2 nin üzerinde reaksiyon hızı $[H^+]^{-0,5}$ veya $[OH^-]^{0,5}$ ile orantılıdır.



Şekil - 4 : Reaksiyon hızlarının pH a bağlı olarak değişimi. $[Cu^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-3} M$; $[MDAK \cdot 4HCl] = 4,0 \cdot 10^{-3} M$; $t = 20 \text{ } ^\circ C$; $I = 0,80 M (KNO_3)$; $\lambda = 375 \text{ nm}$.



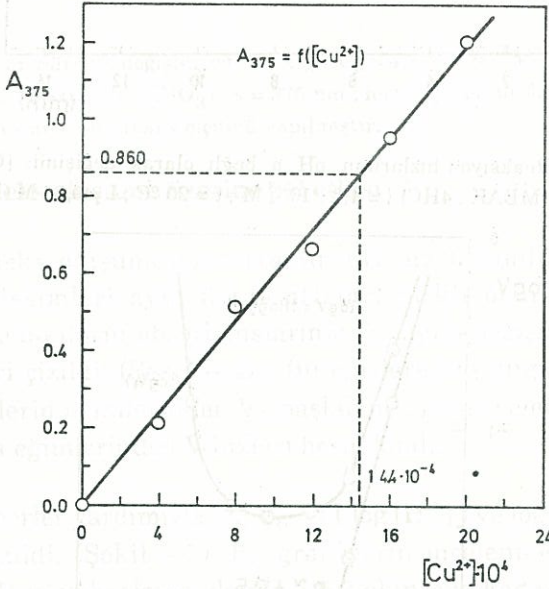
Şekil - 5 : $\log V = f(\log [H^+])$ grafikleri.

Kompleksin kararlılık sabitlerinin bulunması

Ligandın aşırısını kullanarak

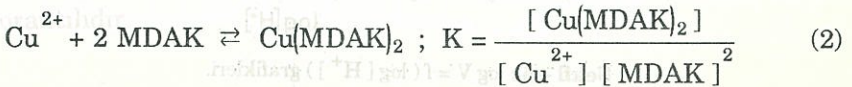
JOB sürekli değişim denemesiyle aynı koşullarda fakat bakır(II) ye oranla aşırı miktarda MDAK . 4HCl içeren bir dizi çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerin 375 nm deki absorpsiyonları ölçüldü.

Bu değerler yardımıyla $A_{375} = f([Cu^{2+}])$ doğrusu çizildi. (Şekil - 6). Beer yasasına uyan bu grafikten, sürekli değişim eğrisinde (Şekil - 3) maksimum absorpsiyona ($A_{max} = 0,860$) karşılık olan bakır(II) konsantrasyonu $[Cu^{2+}] = 14,4 \cdot 10^{-4}$ M olarak bulundu. Gene sürekli değişim eğrisinde maksimuma karşılık olan konsantrasyonlar, $[Cu^{2+}] = 1,646 \cdot 10^{-3}$ M ve $[MDAK] = 3,292 \cdot 10^{-3}$ M olarak bulundu.



Şekil - 6 : $A = f([Cu^{2+}])$ grafiği. $[MDAK] = 6,0 \cdot 10^{-3}$ M ; $[Cu^{2+}] = 0,4 \cdot 10^{-3}$ M - $2,0 \cdot 10^{-3}$ M ; pH = 5,66 ; t = 20 °C ; I = 0,40 M (KNO_3) ; $\lambda = 375$ nm ; metal iyonu katılmasından 5 dakika sonra absorpsiyon ölçümü yapılmıştır.

Kompleks oluşumunu,



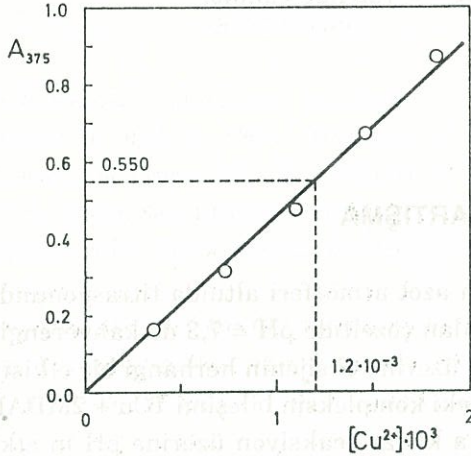
biçimde gösterirsek, denge durumunda, $[Cu(MDAK)_2] = 1,44 \cdot 10^{-3} M$, $[Cu^{2+}] = 1,646 \cdot 10^{-3} - 1,44 \cdot 10^{-3} = 0,206 \cdot 10^{-3} M$ ve $[MDAK] = 3,292 \cdot 10^{-3} - 2(1,44 \cdot 10^{-3}) = 0,412 \cdot 10^{-3} M$ olur. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularak toplam kararlılık sabiti $K = 4,118 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2} \cdot L^{-2}$ olarak bulunur. Buna göre, $20^\circ C$ deki serbest oluşum enerjisi.

$$\Delta G = -RT \ln K = -7530,84 \text{ cal. mol}^{-1} \quad (3)$$

olarak hesaplanır.

Eşit absorpsiyon veren çözeltiler yöntemi

Seyrelme eğrisinin çizilmesinde, kompleks çözeltisinin iyonik kuvvet sabit kalacak biçimde seyreltilmesi yerine seyreltilmiş çözeltilere karşılık olan bileşimlerdeki karışımlar ayrı ayrı hazırlanarak absorpsiyonları ölçüldü. Bu değerler yardımıyla seyrelme eğrisi (Şekil - 7) çizildi. Grafiğin incelenmesi Beer yasasına tam olarak uyduğunu göstermektedir.



Şekil - 7 : Seyrelme eğrisi. $[Cu^{2+}] = 0,3665 \cdot 10^{-3} M - 1,8325 \cdot 10^{-3} M$; $[MDAK] = 0,7330 \cdot 10^{-3} M - 3,6650 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 5,66$; $t = 20^\circ C$; $I = 0,50 M (KNO_3)$; $\lambda = 375 \text{ nm}$; metal iyonunun katılmasından 5 dakika sonra absorpsiyon ölçümü yapılmıştır.

Karşılaştırılacak çözeltilerdeki toplam bakır(II) ve ligand konsantrasyonları a_1 , a_2 , b_1 , b_2 ile ve dengedeki kompleks konsantrasyonu da X ile gösterilirse, eşit absorpsiyon veren çözeltiler için kararlılık sabiti,

$$K = \frac{X}{(a_1 - X)(b_1 - 2X)^2} = \frac{X}{(a_2 - X)(b_2 - 2X)^2} \quad (4)$$

biçiminde yazılabilir.

Sürekli değişim eğrisinden (Şekil - 3) , A = 0,550 değerine karşılık gelen konsantrasyonlar, $[Cu^{2+}] = a_1 = 6,913.10^{-4}$ M ve $[MDAK] = b_1 = 4,247.10^{-3}$ M olarak ve seyreltme eğrisinden (Şekil - 7), A = 0,550 değerine karşılık olan konsantrasyonlar da, $[Cu^{2+}] = a_2 = 1,200.10^{-3}$ M ve $[MDAK] = b_2 = 2,400.10^{-3}$ M olarak alınıp (4) denkleminde yerine konularak $X_1 = 1,738.10^{-3}$ ve $X_2 = 0,597.10^{-3}$ bulunur. Bulunan bu değerler yerine konularak K sabitinin hesaplanmasında X_1 için sonuç negatif olur. X_2 değeri için, $K = 6,815.10^5 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^{-2}$ olarak bulunur. Bu değer daha önce bulunan ile çok iyi bir uyum içinde değildir. Buradan, 20 °C deki serbest oluşum enerjisi,

$$\Delta G = -RT \ln K = -7824,28 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (5)$$

olarak bulunur.

SONUÇ VE TARTIŞMA

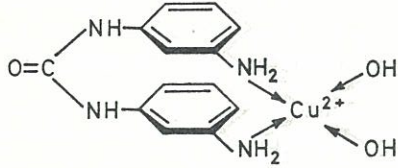
MDAK.4HCl in azot atmosferi altında titrasyonunda pH = 4,5 da sarı-kahve bir renk alan çözeltide pH = 7,3 de kahverengi bir çökelti olmaktadır. Reaksiyon üzerine oksijenin herhangi bir etkisi saptanamadı. pH = 5,66 da çözeltideki kompleksin bileşimi $1Cu + 2MDAK$ biçimindedir ve pH = 5,2 dolayına kadar reaksiyon üzerine pH in etkisi yoktur. Bu iki nedene bağlanabilir : (1) bu pH değerinin altında hidroksil iyonu konsantrasyonu çok düşüktür veya (2) ligand protonları daha tam olarak kopmamış olduklarından kompleksleşme henüz başlamaktadır.

Ortamda klorür iyonunun aşırısının bulunması herhangi bir renk değişikliğine neden olmamaktadır.

Çöken koyu kahve-siyah renkli madde süzüldü, su, alkol ve eterle yıkanarak kurutuldu. Bu ürün su ve bilinen organik çözücülerde

çözünmeyen, mineral asitlerde ise bozunarak çözünen amorf bir tozdur. 265 °C de gaz çıkışı ile bozundu.

Çökme pH ında bir yapı değişikliği sonucu 1:2 kompleksi yerine 1:1 kompleksinin çöktüğü anlaşılmaktadır. Buna göre, çöken kompleksin yapısı aşağıdaki gibidir:*



Elementel analiz ($C_{13}H_{16}N_4O_3Cu$; $M = 339,843$) :

Hesaplanan : % 45,94 C ; % 4,74 H ; % 16,48 N ; % 18,69 Cu

Bulunan : % 46,33 C ; % 3,97 H ; % 16,08 N ; % 18,30 Cu**

KAYNAKLAR

1. Vittenet, H. : *Bull. Soc. Chim.*, [3] **21**, 148 - 158 (1899).
2. Offret, A. ve Vittenet, H. : *Bull. Soc. Chim.*, [3] **21**, 788 - 797 (1899).
3. Pekin, M. ve Dölen, E. : *J. Pharm. Univ. Mar.*, **6** (1), 31 - 39 (1990).
4. Speakman, J.C. : *J. Chem. Soc.*, **1940**, 855 - 859.
5. Albert, A. ve Serjeant, E.P. : *The Determination of Ionization Constants*. Chapman and Hall, London 1971.
6. Mistry, S. M. ve Guha, P.C. : *J. Indian Chem. Soc.*, **7**, 793 - 797 (1930).
7. Lepore, G., Migdal, S., Blagdon, D.E. ve Goodman, M. : *J. Org. Chem.* **38**, 2590 - 2594 (1973) ; *C. A.*, **79**, 65629n (1973).

* Karbanilidin bu konformasyonu Lepore *et al.* (7) tarafından kanıtlanmıştır.

** Bakır analizi elektrolitik olarak yapılmıştır ve elementel analizdeki kahlntı ile uyum içindedir.